

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-19652

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 昭和61年(1986)1月28日
C 08 L 59/00 2102-4J
//C 08 L 59/00 2102-4J
75:04 7019-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全17頁)

④ 発明の名称 耐衝撃性に優れたオキシメチレン系ポリマー成形材料および成形品
① 特 願 昭60-142394
② 出 願 昭60(1985)6月28日
優先権主張 ③ 1984年6月29日 ③ 米国(U S) ④ 625954
⑦ 発 明 者 ロバート・エス・ドル アメリカ合衆国コネティカット州、ノーガタック、タング
ザル ルウッド・レイン46番地
⑦ 発 明 者 ベンジャミン・エス・ アメリカ合衆国コネティカット州、チエシアー、ウィリア
エーリック ムズバーグ・ドライブ10番地
⑦ 発 明 者 エイチ・レスリー・ アメリカ合衆国ニュージャージー州、ウォレン、ロバー
ラ・ニープ・ザ・サー ツ・ロード14番地
⑧ 出 願 人 セラニーズ・コーポレ アメリカ合衆国ニューヨーク州、ニューヨーク、アベニユ
ーション ー・オブ・ザ・アメリカス1211番地
④ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一

明 細 書

1. 発明の名称

耐衝撃性に優れたオキシメチレン系ポリマー成形材料および成形品

2. 特許請求の範囲

(1) 下記(a)と(b)との均質ブレンドからなる、成形により高い衝撃強度を示す成形品を形成しうるオキシメチレン系ポリマー成形材料。

(a) 成形材料の全重量に基づいて約5～50重量%の量の、下記(i)～(iii)：

(i) 4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、

(ii) 分子量が約1500～3000の範囲内のポリオキシテトラメチレングリコール、ならびに

(iii) 炭素数2～約6の脂肪族直鎖ジオール、ヒドロキノンのビス(2-ヒドロキシエチル)

エーテルおよびレゾルシンのビス(2-ヒドロキシエチル)エーテルよりなる群から選ばれた少なくとも1種のジオール系伸長剤、

の反応生成物からなるエラストマー性ポリウレ

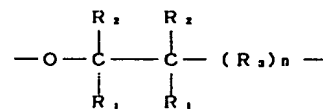
タン(ただし、該ジオール系伸長剤は、該ポリオキシテトラメチレングリコール1当量に対して伸長剤約0.5～2.5当量の範囲内の量で反応に使用し、該フェニルイソシアネートは、イソシアネート基：全ヒドロキシル基の比が約1.0：1.0～1.08：1.0の範囲内になるような量で反応に使用する)；

(b) 成形材料の全重量に基づいて約50～95重量%の量のオキシメチレン系ポリマー。

(2) 該オキシメチレン系ポリマーが、

(i) オキシメチレンホモポリマー、

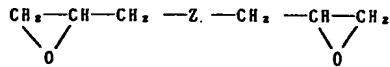
(ii) -OCH₂-反復基約85～99.9%に、一般式：



(式中、R₁およびR₂はそれぞれ水素、低級アルキルおよびハロゲン置換低級アルキル基よりなる群から選ばれ、各R₃はメチレン、オキシメチレン、低級アルキルおよびハロアルキル置換メチ

レン、ならびに低級アルキルおよびハロアルキル置換オキシメチレン基よりなる群から選ばれ、 n は0～3の整数であり、各低級アルキル基は炭素数1～2のものである)で示される基が散在してなる、数平均分子量が10,000以上、融点が150℃以上のオキシメチレンコポリマー、ならびに

(iii) トリオキサン、環状エーテルおよび/もしくは環状アセタール、ならびに一般式:



(式中、Zは炭素-炭素結合、酸素、炭素数1～8のオキシアルコキシ基、およびオキシポリ(低級アルコキシ)基よりなる群から選ばれる)で示されるジグリシドの反応生成物であるオキシメチレンターポリマー、

よりなる群から選ばれたものである、特許請求の範囲第1項記載のオキシメチレン系ポリマー成形材料。

(3) エラストマー性ポリウレタンの量が約20～40重量%であり、オキシメチレン系ポリマーの量

が約60～80重量%である、特許請求の範囲第1項記載のオキシメチレン系ポリマー成形材料。

(4) (i) ポリオキシテトラメチレングリコールの分子量が約2000～2900の範囲内であり、また

(ii) ジオール系伸長剤が炭素数2～約6の脂肪族直鎖ジオールである、特許請求の範囲第3項記載のオキシメチレン系ポリマー成形材料。

(5) ポリオキシテトラメチレングリコールの分子量が約2000であり、反応に使用するジオール系伸長剤の量が、ポリオキシテトラメチレングリコール1当量に対してジオール系伸長剤約1.2～1.6当量の範囲内であり、反応に使用するフェニルイソシアネートの量が、イソシアネート基:全ヒドロキシル基の比を約1.02:1.0～1.07:1.0の範囲内とする量である、特許請求の範囲第4項記載のオキシメチレン系ポリマー成形材料。

(6) 成形品の形態の特許請求の範囲第1項記載のオキシメチレン系ポリマー成形材料。

(7) 下記(a)と(b)との均質ブレンドからなる、成形により高い衝撃強度を示す成形品を形成しうる、

特許請求の範囲第1項記載のオキシメチレンコポリマー成形材料。

(a) 成形材料の全重量に基づいて約5～50重量%の量、下記(i)～(iii):

(i) 4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、

(ii) 分子量が約1500～3000の範囲内のポリオキシテトラメチレングリコール、ならびに

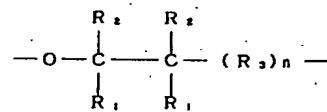
(iii) 炭素数2～約6の脂肪族直鎖ジオール、ヒドロキノンのビス(2-ヒドロキシエチル)エーテルおよびレゾルシンのビス(2-ヒドロキシエチル)エーテルよりなる群から選ばれた少なくとも1種のジオール系伸長剤、

の反応生成物からなるエラストマー性ポリウレタン(ただし、該ジオール系伸長剤は、該ポリオキシテトラメチレングリコール1当量に対して伸長剤約0.5～2.5当量の範囲内の量で反応に使用し、該フェニルイソシアネートは、イソシアネート基:全ヒドロキシル基の比が約1.0:1.0～1.08:1.0の範囲内になるような量で

反応に使用する);

(b) 成形材料の全重量に基づいて約50～95重量%の量の下記オキシメチレンコポリマー:

$-\text{OCH}_2-$ 反復基約85～99.9%に、一般式:



(式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ水素、低級アルキルおよびハロゲン置換低級アルキル基よりなる群から選ばれ、各 R_2 はメチレン、オキシメチレン、低級アルキルおよびハロアルキル置換メチレン、ならびに低級アルキルおよびハロアルキル置換オキシメチレン基よりなる群から選ばれ、 n は0～3の整数であり、各低級アルキル基は炭素数1～2のものである)で示される基が散在してなる、数平均分子量が10,000以上で、融点が150℃以上のオキシメチレンコポリマー。

(8) エラストマー性ポリウレタンの量が約15

～50重量%であり、オキシメチレンコポリマーの量が約50～85重量%である、特許請求の範囲第7項記載のオキシメチレンコポリマー成形材料。

(9) エラストマー性ポリウレタンの量が約20～40重量%であり、オキシメチレンコポリマーの量が約60～80重量%である、特許請求の範囲第7項記載のオキシメチレンコポリマー成形材料。

(10) ポリオキシテトラメチレングリコールの分子量が約2000～2900の範囲内である、特許請求の範囲第7項記載のオキシメチレンコポリマー成形材料。

(11) ジオール系伸長剤が、1,4-ブタンジオールおよび1,6-ヘキサジオールよりなる群から選ばれた脂肪族直鎖ジオールである、特許請求の範囲第7項記載のオキシメチレンコポリマー成形材料。

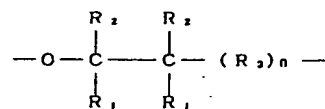
(12) ポリオキシテトラメチレングリコールの分子量が約2000であり、反応に使用するジオール系伸長剤の量が、ポリオキシテトラメチレングリコール1当量に対してジオール系伸長剤約1～2当量の範囲内であり、反応に使用するフェニルイソ

シアネートの量が、イソシアネート基：全ヒドロキシル基の比を約1.02：1.0～1.07：1.0の範囲内とする量である、特許請求の範囲第11項記載のオキシメチレンコポリマー成形材料。

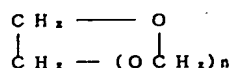
(13) (i) ポリオキシテトラメチレングリコールの分子量が約2000～2900の範囲内であり、また(ii) ジオール系伸長剤が1,4-ブタンジオールおよび1,6-ヘキサジオールよりなる群から選ばれた脂肪族直鎖ジオールである、特許請求の範囲第7項記載のオキシメチレンコポリマー成形材料。

(14) エラストマー性ポリウレタンの量が約20～40重量%であり、オキシメチレンコポリマーの量が約60～80重量%である、特許請求の範囲第13項記載のオキシメチレンコポリマー成形材料。

(15) 一般式：



で示される基が、該オキシメチレンコポリマーを製造するための共重合工程において、一般式：



(式中、nは0～2の整数を意味する)で示される、隣接炭素原子を有する環状エーテルの環の酸素-炭素結合の破断による開環によって、連鎖中に存在させる特許請求の範囲第14項記載のオキシメチレンコポリマー成形材料。

(16) 該オキシメチレンコポリマーが、約98%の $\text{—OCH}_2\text{—}$ 反復基と約2%の $\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 反復基とからなる、数平均分子量が10,000以上で、融点が150℃以上の、トリオキサンとエチレンオキシドから誘導されたものである、特許請求の範囲第14項記載のオキシメチレンコポリマー成形材料。

(17) 該オキシメチレンコポリマーのメルトインデックスが約2.5g/10分である、特許請求の範囲第16項記載のオキシメチレンコポリマー成形材料。

(18) 成形品の形態の特許請求の範囲第7項記載のオキシメチレンコポリマー成形材料。

(19) 下記(a)と(b)との均質ブレンドからなる、成形により高い衝撃強度を示す成形品を形成しうる、

特許請求の範囲第1項記載のオキシメチレンコポリマー成形材料。

(a) 成形材料の全重量に基づいて約20～40重量%の量の、下記(i)～(iii)：

(i) 4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、

(ii) 分子量が約2000～2900の範囲内のポリオキシテトラメチレングリコール、ならびに

(iii) 炭素数2～約6の脂肪族直鎖ジオールよりなる群から選ばれた少なくとも1種のジオール系伸長剤、

の反応生成物からなるエラストマー性ポリウレタン(ただし、該ジオール系伸長剤は、該ポリオキシテトラメチレングリコール1当量に対して伸長剤約1～2当量の範囲内の量で反応に使用し、該フェニルイソシアネートは、イソシアネート基：全ヒドロキシル基の比が約1.03：1.0～1.06：1.0の範囲内になるような量で反応に使用する)；

(b) 成形材料の全重量に基づいて約60～80重量%の

量の下記オキシメチレンコポリマー:

約98%の $-OCH_2-$ 反復基と約2%の $-OCH_2CH_2-$ 反復基とからなり、数平均分子量が10,000以上、融点が150℃以上、メルトインデックスが約2.5g/10分である、トリオキサソとエチレンオキシドから誘導されたオキシメチレンコポリマー。

(20) 脂肪族直鎖ジオールが1,4-ブタンジオールであり、ポリオキシテトラメチレングリコールの分子量が約2000であり、ジオール系伸長剤をポリオキシテトラメチレングリコール1当量に対してジオール系伸長剤約1.2~1.6当量の範囲内の量で反応に使用する、特許請求の範囲第19項記載のオキシメチレンコポリマー成形材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はオキシメチレン系ポリマーの成形材料に関する。より具体的には、本発明は、ある種のエラストマー性ポリウレタンを含有し、高い衝撃強度を有する成形品を製造することのできる、オキシメチレン系ポリマー成形材料に関する。

とって、 -20°F (-28.9°C) 以下という低温においても高い衝撃特性を保持している必要がある。たとえば、成形物品を戸外で使用したり、しばしば戸外に置くような場合には、低温衝撃保持特性が特に重要である。さらに、オキシメチレン成形材料に耐衝撃性改良剤を添加した時に、得られる成形品の曲げ弾性率が許容できない値まで低下しないことも重要である。すなわち、室温および低温(例、 -20°F 以下)の両方で優れた衝撃強度を有し、商品として有用な曲げ弾性率の値を保持するような成形品を製造できる、耐衝撃性改良剤を含有するオキシメチレン成形材料が要求されている。

(発明が解決しようとする問題点)

したがって、本発明の目的は、高い衝撃強度を示す成形品を形成することができるオキシメチレン系ポリマー成形材料を提供することである。

本発明の別の目的は、高い衝撃強度を示し、 -20°F (-28.9°C) 程度の低温においてもその高い衝撃強度の値を保持している成形品を形成する

(従来の技術)

$-CH_2O-$ 反復単位を有するオキシメチレン系ポリマーは従来より知られている。このポリマーは、無水ホルムアルデヒドの重合もしくはホルムアルデヒドの環状三量体であるトリオキサソの重合により製造することができる。

オキシメチレン系ポリマーの成形材料としての有用性もまた以前から公知である。たとえば、米国特許第3,275,604号は、オキシメチレン基およびオキシエチレン基からなる成形可能なオキシメチレンコポリマーを開示している。このオキシメチレン基は、連鎖からの側鎖として $-CH_2OR$ 基を有しており、かかるコポリマーはトリオキサソのようなオキシメチレン単位供給源をグリンジルエーテルと重合させることにより製造できる。

たとえば自動車の外装車体部品などのある種の成形用途にとっては、成形品に良好な衝撃強度を付与するような成形材料が非常に望ましい。しかも、成形物が室温およびそれより高温で優れた衝撃強度を示すだけでは十分でなく、多くの用途に

ことのできる、オキシメチレン系ポリマー成形材料を提供することである。

本発明のさらに別の目的は、耐衝撃性改良剤を含有するオキシメチレン成形材料から製造した成形品に、有用な曲げ弾性率の値を持たせることである。

本発明の以上およびその他の目的、ならびにその範囲、特徴および用途については、以下の詳細な説明から当業者には明らかになるう。

(問題点を解決するための手段)

本発明によれば、下記(a)と(b):

(a) 成形材料の全重量に基づいて約5~50重量%の量の、下記(i)~(iii):

(i) 4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、

(ii) 分子量が約1500~3000の範囲内のポリオキシテトラメチレングリコール、ならびに

(iii) 炭素数2~約6の脂肪族直鎖ジオール、ヒドロキノンのビス(2-ヒドロキシエチル)エーテルおよびレゾルシンのビス(2-ヒドロ

キシエチル) エーテルよりなる群から選ばれた少なくとも1種のジオール系伸長剤、の反応生成物からなるエラストマー性ポリウレタン;

(b) 成形材料の全重量に基づいて約50~95重量%の量のオキシメチレン系ポリマー;

との均質ブレンドからなる、成形により高い衝撃強度を示す成形品を形成しうるオキシメチレン系ポリマー成形材料が提供される。

ただし、ポリウレタン生成反応において、ジオール系伸長剤は、ポリオキシテトラメチレングリコール1当量に対して伸長剤約0.5~2.5当量の範囲内の量で使用し、フェニルイソシアネートは、イソシアネート基:全ヒドロキシル基の比が約1.0:1.0~1.08:1.0の範囲内になるような量で反応に使用する。

(作用)

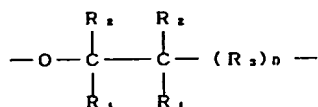
オキシメチレン系ポリマー

本発明の成形材料に使用するオキシメチレン系ポリマーは、当該技術分野で周知のものである。

国特許第3,133,896号に記載のような安定剤化合物の配合により、熱分解に対して安定化させる。

本発明の成形材料に使用するのに特に適したオキシメチレン系ポリマーは、米国特許第3,027,352号に記載のように、たとえばトリオキサンの少なくとも2個の隣接炭素原子を有する各種環状エーテル(例、エチレンオキシド、ジオキソランなど)と共重合させることにより製造できるオキシメチレンコポリマーである。

本発明の成形材料に使用しうる特に好適なオキシメチレンコポリマーは、通常比較的高水準、すなわち約70~80%のポリマー結晶化度を有する。この種の好ましいオキシメチレンコポリマーは、本質的に、(a) $-OCH_2-$ 基に、(b) 一般式:



(式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ水素、低級アルキルおよびハロゲン置換低級アルキル基よりなる群から選ばれ、各 R_3 はメチレン、オキ

シメチレン反復基もしくは反復単位、すなわち $-CH_2O-$ 単位を有することを特徴とする。本明細書で使用した「オキシメチレン系ポリマー」なる用語は、 $-CH_2O-$ 基を反復単位の少なくとも約50%の量で含有するすべてのオキシメチレン系ポリマー、すなわちホモポリマー、コポリマー、ターポリマーなどを包含する意味である。

一般に、オキシメチレンホモポリマーは、無水ホルムアルデヒドの重合、もしくはホルムアルデヒドの環状三量体であるトリオキサンの重合により製造される。たとえば、高分子量ポリオキシメチレンは、フッ化アンチモンなどのある種のフッ化物触媒の存在下でのトリオキサンの重合により製造されており、また米国特許出願第691,143号(1957年10月21日出願)に記載のような、フッ化ホウ素と有機化合物との配位錯体からなる触媒を使用して高収率かつ高い反応速度で製造することもできる。

ホモポリマーは、通常、末端キャップまたは米

シメチレン、低級アルキルおよびハロアルキル置換メチレン、ならびに低級アルキルおよびハロアルキル置換オキシメチレン基よりなる群から選ばれ、 n は0~3の整数である)

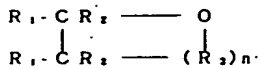
で示される基が散在してなる反復単位構造を有している。

各低級アルキル基は炭素数1~2のものであるのが好ましい。(a)の $-OCH_2-$ 単位は、反復単位の約85~99.9%を占める。(b)の単位は、隣接炭素原子を有する環状エーテルの環の酸素-炭素結合の破断による開環によって、コポリマーを製造する共重合過程においてコポリマー連鎖中に存在させることができる。

かかる望ましい構造のコポリマーは、トリオキサンを少なくとも2個の隣接炭素原子を有する環状エーテル約0.1~15モル%と共に、好ましくはルイス酸(例、 BF_3 、 PF_5 など)または他の酸(例、 $HClO_4$ 、1% H_2SO_4 など)のような触媒の存在下に重合させることにより製造できる。

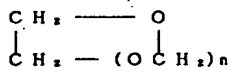
一般に、この好適なオキシメチレンコポリマー

の製造に使用される環状エーテルは、次の一般式で示されるものである：



(式中、R₁ および R₂ はそれぞれ水素、低級アルキルおよびハロゲン置換低級アルキル基よりなる群から選ばれ、R₃ はメチレン、オキシメチレン、低級アルキルおよびハロアルキル置換メチレン、ならびに低級アルキルおよびハロアルキル置換オキシメチレン基よりなる群から選ばれ、n は 0 ~ 3 の整数である)。各低級アルキル基は炭素数 1 ~ 2 のものが好ましい。

好適なオキシメチレンコポリマーの製造に使用する好ましい環状エーテルは、一般式：



(式中、 n は 0 ~ 2 の整数を意味する) で示すことのできる、エチレンオキシドおよび 1,3-ジオキサランである。使用しうるその他の環状エーテルには、1,3-ジオキササン、トリメチレンオキシド、

本発明の成形材料のオキシメチレンコポリマー成分は、予め実質的程度に安定化処理してあるオキシメチレンコポリマーであるのが好ましい。かかる安定化法として、ポリマー連鎖の分子両端を、各末端に比較的安定な炭素—炭素結合が存在するようにするまで分解させることにより安定化させる方法を採用できる。たとえば、かかる分解は、米国特許第3,219,623号に開示のように加水分解により実施できる。

所望により、オキシメチレンコポリマーは当業者に公知の方法で末端キャップすることもできる。好ましい末端キャップ処理は、酢酸ナトリウム触媒の存在下で無水酢酸によりアセチル化することにより達成される。好ましいオキシメチレンコポリマーは、セラニーズ社 (Celanese Corporation) より、セルコン (CELCON、登録商標) アセタールコポリマーという名称で市販されており、特に ASTM D1238-82 により試験した時に約 2.5g/10 分のメルトインデックスを示すセルコン M25 が好ましい。

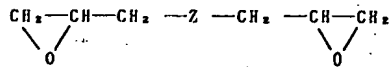
1,2-プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、
1,3-ブチレンオキシド、および2,2-ジ-(クロロメ
チル)-1,3-プロピレンオキシドがある。

所望のオキシメチレンコポリマーの製造に使用しうる好適触媒は、上記米国特許第3,027,352号に記載の前述した三フッ化ホウ素である。重合条件、触媒の使用量などに関する詳細は、この米国特許を参照されたい。

この好適な環状エーテルから製造したオキシメチレンコポリマーは、実質的にオキシメチレン基とオキシエチレン基とを約 6:1 ないし約 1000:1 の比率で含有してなる構造を有する。

本発明の成形材料に存在させるのが好ましいオキシメチレンコポリマーは、融点が 150℃以上の熱可塑性材料であり、普通約 180 ~ 200 ℃の温度で混練または処理可能である。その数平均分子量は少なくとも 10,000 である。好ましいオキシメチレンコポリマーは、対数粘度数が少なくとも 1.0 (2重量%の α -ビネンを含有する p-クロロフェノール中 0.1重量%溶液として 60℃で測定) である。

オキシメチレンターポリマーに関しては、これは、たとえばトリオキサソランと環状エーテルおよび／もしくは環状アセタール（オキシメチレンコポリマーの製造に使用したものと同様）とを、第三のモノマーとして2官能性化合物と反応させることにより製造できる。この第三のモノマーの例は、たとえば下記一般式のジグリシドである：



(式中、Zは炭素-炭素結合、酸素原子、炭素数1～8、好ましくは炭素数2～4のオキシアルコキシ基(これは炭素数4～8のオキシシクロアルコキシ基であってもよい)、またはオキシポリ(低級アルコキシ)基(好ましくは各炭素数1～2の反復基2～4個からなるもの)を意味する)。かかるジグリシドの例は、エチレンジグリシド、グリシド2モルとホルムアルデヒド、ジオキサンもしくはトリオキサン1モルとのジグリシジルエーテルおよびジエーテル、グリシド2モルと炭素数2～8、有利には炭素数2～4の脂肪族ジオー

ルまたは炭素数4～8の環状脂肪族ジオール1モルとのジエーテルである。

好適な2官能性化合物の例としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、シクロブタン-1,3-ジオール、1,2-プロパンジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、および2-ジメチル-4-ジメチルシクロブタン-1,3-ジオールのジグリシジルエーテルが挙げられ、ブタンジオールジグリシジルエーテルが特に好ましい。

一般に、トリオキサン、環状エーテルおよび／もしくは環状アセタール、ならびに少なくとも1種の2官能性ジグリシド化合物からなるターポリマーを製造する場合、トリオキサン99.89～89.0重量%、環状エーテルおよび／もしくは環状アセタール0.1～10重量%、ならびに2官能性化合物0.01～1重量%の割合で使用するのが好ましい。この重量%の数値は、ターポリマーの形成に使用するモノマーの全重量に基づくものである。こうして得られたターポリマーは、本質的に白色であ

り、特に良好な押出適性を有しているという特徴を示す。

ターポリマーの重合は、上記のターポリマーの量的割合のモノマー成分を使用して、公知方法、すなわち実質的には溶液もしくは懸濁法で行うことができる。溶媒としては、不活性の脂肪族もしくは芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、またはエーテルを使用するのが有利である。

場合によっては、次の量的割合を使用するのが有利である：トリオキサン99.85～89.5重量%、環状エーテルおよび／もしくは環状アセタール0.1～10重量%、ならびにジグリシジルエーテル0.05～0.5重量%。この重量%の数値は、ターポリマーの製造に使用したモノマー混合物の合計重量に基づいて算出したものである。

トリオキサン系ターポリマーの重合は、トリオキサンが晶出しないう温度、すなわち使用溶媒に応じて-50℃から+100℃の範囲内の温度で、溶媒を使用しない場合には+20℃から+100℃の範囲内の温度で行うのが有利である。

トリオキサン系ターポリマーの重合触媒として、カチオン重合を開始させることのできるすべての物質、たとえば有機もしくは無機酸、酸ハロゲン化物、好ましくはルイス酸を使用することができる。ルイス酸としては、フッ化ホウ素およびその錯体化合物、たとえばフッ化ホウ素のエーレートを使用するのが有利である。ジアゾニウムフルオロボレートも特に有利である。

触媒の使用量は、使用触媒の性質および目的とするターポリマーの分子量に依存する限度内で変動しよう。一般に触媒の使用量は、モノマー混合物の全量に対して算出して0.0001～1重量%の範囲内、有利には0.001～0.1重量%の範囲内である。

触媒はターポリマーを分解する傾向があるので、重合直後に触媒を、たとえばアンモニアまたはアミンのメタノールもしくはアセトン溶液で中和しておくのが有利である。

不安定な末端ヘミアセタール基を、他のオキシメチレンポリマーについて公知の方法と同様にし、ターポリマーから除去してもよい。有利な方法は、ターポリマーを100℃～200℃の範囲内の温度でアンモニア水に懸濁させる方法であり、所望により、メタノールもしくはn-プロパノールなどの膨潤剤を併用する。また、ターポリマーを100℃より高温でアルカリ性媒質に溶解させ、続いて再沈殿させる方法もある。適当な溶媒の例は、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノエチルエーテルまたはメタノール60重量%と水40重量%との混合物である。アルカリ性反応を行う適当な化合物の例には、アンモニアおよび脂肪族アミンがある。

溶媒を使用せずに、熔融状態で安定剤を使用してターポリマーの末端基を熱安定化させることも可能である。

また、ターポリマーの重量に基づいて約1～50%の範囲内の量の水をターポリマーの熔融物に加えて、ターポリマーを不均質加水分解することも

できる。触媒は使用しなくてもよいが、例えば脂肪族もしくは芳香族アミンなどの触媒を存在させてもよい。ターポリマーの混合物を、約170 ~ 250 °C の範囲内の温度に所定時間保持し、次いで水洗し、乾燥もしくは遠心分離する。

好ましいオキシメチレンターポリマーは、セラニーズ社より商品名U10 として市販されており、これはブタンジオールジグリシジルエーテル/エチレンオキシド/トリオキサンを、それぞれ約0.05重量%、2.0 重量%および97.95 重量%含有するターポリマーである。

所望により、可塑剤、ホルムアルデヒド掃去剤、離型剤、酸化防止剤、充填材、着色剤、強化材、光安定剤、顔料、他の安定剤等を、かかる添加剤が得られた成形材料およびこれから成形した成形品の衝撃強度の向上を始めとする望ましい性質に実質的影響を与えない限り、オキシメチレンポリマーに配合してもよく、かかる配合物の使用も本発明の範囲内に包含される。

適当なホルムアルデヒド掃去剤には、シアノグ

アニジン、メラミン、ポリアミド、アミン置換トリアジン、アミジン、尿素類、カルシウム、マグネシウム等のヒドロキシル塩、カルボン酸の塩、ならびに金属酸化物および水酸化物がある。シアノグアニジンが好ましいホルムアルデヒド掃去剤である。適当な離型剤には、アルキレンビスステアルアミド、長鎖アミド、ワックス、オイル、およびポリエーテルグリシドがある。好ましい離型剤は、グライコ・ケミカル社(Glyco Chemical, Inc.)より商品名アクラワックス(AcraMax)Cとして市販されており、これはアルキレンビスステアルアミドである。好ましい酸化防止剤は、ヒンダードビスフェノールである。特に好ましいのは、チバ・ガイギー社(Ciba-Geigy Corp.)より商品名イルガノックス(Irganox)259として市販されている1,6-ヘキサメチレンビス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナレート)である。

本発明に使用するのに特に好ましいオキシメチレンコポリマーは、セラニーズ社から商品名セル

コン(CELCON)[®] M25-04として市販されている。このオキシメチレンコポリマーは、メルトインデックスが約2.5g/10 分で、0.5 重量%のイルガノックス 259、0.1 重量%のシアノグアニジン、および0.2 重量%のアクラワックスC を含有している。

特に好ましいオキシメチレンターポリマーは、セラニーズ社より商品名U10-11として市販されている。U10-11は、既述のU-10ターポリマーを、0.5 重量%のイルガノックス 259および0.1 重量%のリシノール酸カルシウムで安定化したものである。

エラストマー性ポリウレタン

本発明の成形材料に使用するエラストマー性ポリウレタンは、

- (i) 4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、
- (ii) 分子量が約1500~3000の範囲内のポリオキシテトラメチレングリコール、ならびに
- (iii) 炭素数2 ~ 約6 の脂肪族直鎖ジオール、ヒドロキノンのビス(2-ヒドロキシエチル)

エーテル、レゾルシンのビス(2-ヒドロキシエチル)エーテル、およびこれらの2 種以上の混合物よりなる群から選ばれたジオール系伸長剤、

の反応生成物である。

好ましくは、ポリオキシテトラメチレングリコールの分子量は、約2000~2900の範囲内である。ここで、ポリオキシテトラメチレングリコールの分子量とは、数平均分子量のことである。上記分子量範囲内のポリオキシテトラメチレングリコールを使用する以外に、上記範囲より低分子量または高分子量のポリオキシテトラメチレングリコールを別の分子量のポリオキシテトラメチレングリコールとブレンドして、最終ブレンドの分子量が上記分子量の範囲内になるようにすることもまた、本発明の範囲に包含される。

「炭素数2 ~ 約6 の脂肪族直鎖ジオール」とは、式: $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ のジオールを意味し、式中、 n は2 ~ 約6 であり、2 個のOH基を結合する脂肪族類に分岐はない。かかるジオールには、エチレン

グリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオールおよび1,6-ヘキサンジオールが含まれる。

好ましいジオール系伸長剤は、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールおよびヒドロキノンのビス(2-ヒドロキシエチル)エーテルであり、最も好ましいジオール系伸長剤は1,4-ブタンジオールである。

ポリウレタン生成反応媒質中に、ポリオキシテトラメチレングリコールとジオール系伸長剤とを、グリコール1当量に対してジオール系伸長剤約0.5~2.5当量(例、モル当量)の比率で使用する。好ましくは、この当量比は約1~2である。特に好ましい当量比は、ポリオキシテトラメチレングリコールの分子量が約2000であり、特にジオール系伸長剤が脂肪族直鎖ジオールである場合に、グリコール1当量に対してジオール系伸長剤約1.2~1.6当量の比率である。ヒドロキノもしくはレゾルシン型の伸長剤を使用する場合には、当量比は上記好適範囲より低くてもよく、例えば、グ

リコール1当量に対して伸長剤約0.5当量程度まで低くしてもよい。

採用するポリウレタン生成反応の方法の如何にかかわらず、ヒドロキシル成分(即ち、ポリオキシテトラメチレングリコールおよびジオール系伸長剤)とジイソシアネートの使用量は、イソシアネート当量もしくはイソシアネート基とヒドロキシル当量もしくはヒドロキシル基の合計(グリコール+ジオール系伸長剤)との系全体での比率が、約1:1~1.08:1.0、好ましくは約1.02:1.0~1.07:1.0の範囲内になるようにする。イソシアネート(NCO)基:全ヒドロキシル(OH)基の特に好ましい比率は、約1.03:1.0~1.06:1.0の範囲内である。

本明細書でポリウレタンの製造に関して用いた「当量」なる用語は、反応物質のヒドロキシル基およびイソシアネート基に基づくものである。

本発明の熱可塑性ポリウレタンエラストマーは、ポリウレタンエラストマーの合成に従来慣用されている方法により製造できる。かかる方法の例には、米国特許第3,493,634; 4,169,196; 4,202,95

7および3,642,964号に記載の方法がある。かかる方法には、全反応成分を同時に接触させるワンショット法と、イソシアネートを第1段階でポリオキシテトラメチレングリコールと反応させ、こうして製造したイソシアネート末端プレポリマーを続いてジオール系伸長剤と反応させるブレポリマー法とがある。ワンショット法には、ポリウレタン生成反応を行う前に、ジイソシアネートを微量(即ち、当量基準で約10%未満)のグリコールと反応させて予じめ準プレポリマーに転化させておく方法も含まれる。ワンショット法が本発明のエラストマー性ポリウレタンの好ましい製造方法である。特に好ましい態様において、本発明のエラストマー性ポリウレタンは、米国特許第3,642,964号に記載のような連続式ワンショット法により製造される。

ワンショット法(連続式ワンショット法も含む)において、各反応成分の混合順序は任意でよい。有利には、ポリオキシテトラメチレングリコールとジオール系伸長剤を予備ブレンドし、これを単

一成分として反応領域に装入する。装入するもう一方の主要反応成分はジイソシアネート(もしくは使用する場合には準プレポリマー)である。反応成分の混合および反応は、従来一般に利用されている任意の方法および装置により達成することができる。使用する各反応成分を、例えば、ベンゼン、トルエン等を用いた共沸蒸留、使用圧力における水の沸点より高温での減圧加熱などの慣用手段により、外部水分が実質的に存在しないように脱水しておくのが好ましい。当業者には周知のように、水はジイソシアネートおよび生成ポリウレタンと反応するので、ポリウレタン生成反応にとって障害となる。したがって、水分量はできるだけ低くすることが望ましく、典型的には全反応成分の0.1重量%より十分に低い量、より好ましくは0.05重量%未満もしくはそれ以下が望ましい。

有利には、パッチ式ワンショット法において、加熱したヒドロキシル成分の一方、もしくは好ましくは両方を、残留水分の除去のために脱ガスして、ポリウレタン反応が起こる前に空気または他

のガスの気泡に伴わせて水分を除く。この脱ガスは、反応成分を気泡の発生がそれ以上起こらなくなるまで減圧下に保持することにより行うのが好都合である。一般に、かかる脱ガスには、約85℃～110℃で約1～3時間かかる。脱ガス中ヒドロキシル成分は攪拌するのが好ましい。脱ガスしたヒドロキシル成分を、次いでジイソシアネート（もしくは使用する場合には準プレポリマー）と混合する。この時の温度は典型的には約60℃である。次に、得られた脱ガス混合物を攪拌しながら反応させ、エラストマー性ポリウレタンを生成させる。このポリウレタン生成反応は発熱反応である。

反応温度は普通には約80℃～200℃もしくはそれ以上である。

得られたポリウレタンは、次いで適当な金型もしくは押出装置などに移し、約20℃～115℃程度の温度で硬化させる。硬化に要する時間は、硬化温度と使用組成の性質により変動する。一定条件での必要な硬化時間は試行錯誤法により決定でき

ニッケル、セリウム、モリブデン、バナジウム、銅、マンガンおよびジルコニウムの有機および無機酸塩もしくは有機金属誘導体、ならびにホスフィン類および第三有機アミン類がある。代表的な有機スズ触媒は、オクタン酸第一スズ、オレイン酸第一スズ、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジラウレート等である。代表的な第三有機アミン触媒は、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、 N,N,N',N' -テトラメチルエチレンジアミン、 N,N,N',N' -テトラエチルエチレンジアミン、 N -メチルモルホリン、 N -エチルモルホリン、 N,N,N',N' -テトラメチルグアニジン、 N,N,N',N' -テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、 N,N -ジメチルエタノールアミン、 N,N -ジエチルエタノールアミン等である。触媒の使用量は、一般にポリウレタン生成反応成分の合計重量に基づいて約0.002～2.0重量%の範囲内である。

前述のプレポリマー法はあまり好ましくないが、この方法で本発明のエラストマー性ポリウレタンを製造する場合には、予備段階でまずジイソシア

ネートとポリオキシテトラメチレングリコール（全量もしくは一部）とを、所望により上記のような触媒を存在させて反応させ、イソシアネート末端プレポリマーを生成させる。このプレポリマーの製造に使用するジイソシアネートとグリコールの割合は、上述範囲内と同様である。このジイソシアネートとグリコールとを、プレポリマーの生成を行う前に、前述の方法を用いて外部水分が実質的に存在しないように脱水しておくのが好ましい。プレポリマーの生成は、従来法に従い、窒素ガスなどの不活性雰囲気下で約70℃～130℃の範囲内の温度で行うのが有利である。生成したプレポリマーを次いでジオール系伸長剤（および第一段階でジイソシアネートと反応させなかったポリオキシテトラメチレングリコールがある場合にはその残部）と所望時間にわたって反応させると、本発明のポリウレタンエラストマーが生成しうる。

本発明のポリウレタンを製造する際に用いる反応混合物に触媒を存在させることは、必須ではないが望ましいことが多い。イソシアネートと反応性水素含有化合物との反応の触媒として当該分野で慣用されている任意の触媒をこの目的に使用できる。触媒については、サンダース(Saunders)ら、「ポリウレタン、ケミストリー・アンド・テクノロジー」(Polyurethanes, Chemistry and Technology)、パートI、インターサイエンス(Interscience)、米国ニューヨーク、(1963)、228～232ページならびに、ブリテン(Britain)ら、「ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス」(J. Applied Polymer Science) 4、207～211、(1960)を参照されたい。かかる触媒には、ビスマス、鉛、スズ、鉄、アンチモン、ウラン、カドミウム、コバルト、トリウム、アルミニウム、水銀、亜鉛、

ネットとポリオキシテトラメチレングリコール（全量もしくは一部）とを、所望により上記のような触媒を存在させて反応させ、イソシアネート末端プレポリマーを生成させる。このプレポリマーの製造に使用するジイソシアネートとグリコールの割合は、上述範囲内と同様である。このジイソシアネートとグリコールとを、プレポリマーの生成を行う前に、前述の方法を用いて外部水分が実質的に存在しないように脱水しておくのが好ましい。プレポリマーの生成は、従来法に従い、窒素ガスなどの不活性雰囲気下で約70℃～130℃の範囲内の温度で行うのが有利である。生成したプレポリマーを次いでジオール系伸長剤（および第一段階でジイソシアネートと反応させなかったポリオキシテトラメチレングリコールがある場合にはその残部）と所望時間にわたって反応させると、本発明のポリウレタンエラストマーが生成しうる。この反応は、ワンショット法に関して既述した反応温度の範囲内で行うのが有利である。一般に、上記のワンショット法と同様に、プレポリマーと

ジオール系伸長剤（好ましくは、前述のように脱ガスしたもの）とを混合し、所要温度範囲内に加熱し、次いで適当な金型、押出装置などに移し、硬化させる。

所望により、本発明のポリウレタンエラストマーには、通常ポリウレタンエラストマーに配合されている、顔料、充填材、滑剤、安定剤、酸化防止剤、着色剤、難燃剤等の添加剤を、任意の適当な製造段階で配合することができる。本発明のオキシメチレン成形材料に使用するのに特に好ましいポリウレタンエラストマーは、分子量が約2000のポリオキシテトラメチレングリコール1.0当量に対して、1.5当量の1,4-ブタンジオールと2.63当量の4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)とを反応させて製造したものである。このポリウレタンに、0.25重量%のアドバックス(Advanax)280、(シンシナティ・ミラクロン・ケミカルズ社(Cincinnati Milacron Chemicals, Inc.)から市販のN,N'-エチレンビスステアルアミド(滑剤)、および0.25重量%のイルガノック

ス1010(チバ・ガイギー社(Ciba-Geigy Corp.)から市販のテトラキス(メチレン3-(3',5'-ジ-1-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン)(酸化防止剤)を混合する。この添加剤の重量%は、ポリウレタン反応成分の合計重量に基づくものである。

本発明のエラストマー性ポリウレタンは、さらにクラッシュ・バーク モジュラス(Clash-Berg modulus)(Tf)が約-40℃未満、好ましくは約-60℃未満であることを特徴とする。このポリウレタンのTg(ガラス転移温度)は、本質的に上記Tfと同じ値である。本発明の好ましいポリウレタンはまた、ショアーA硬度が90A以下、重量平均分子量が100,000を超えることを特徴とする。

本発明の成形材料の製造

本発明のオキシメチレン系ポリマー成形材料は、エラストマー性ポリウレタンを約5~50重量%、好ましくは約15~50重量%、特に好ましくは約20~40重量%含有する。したがって、オキシメチレン系ポリマーの方は約50~95重量%、好ましくは

約50~85重量%、特に好ましくは約60~80重量%の量で存在することになる。この重量%は、成形材料の全重量に基づくものである。

本発明の成形材料は、使用成分の均質ブレンドもしくは混合物を生ずる任意の慣用法により適宜製造しうる。好ましくは、乾式もしくは熔融ブレンド法および装置を用いる。例えば、ポリウレタン(ペレット、チップもしくは粒状形態)をオキシメチレン系ポリマー(ペレット、チップ、粒状もしくは粉末形態)と通常は室温で乾式混合し、得られた混合物を慣用の種類の押出装置で、約180℃~230℃、好ましくは約185℃~205℃の温度に加熱して熔融ブレンドする。

好ましくは、均質ブレンド処理を行う前に、ポリウレタンエラストマーおよびオキシメチレン系ポリマーを乾燥(別個か一緒に)しておく。この乾燥は、露点が約-30℃~-40℃もしくはそれ以下の乾燥空気中において、約70℃~110℃、好ましくは80℃を超える温度で行うことができる。この乾燥はまた、例えば、約90℃より高温の真空オ

ーブンで行うこともできる。乾燥時間は、主として含水量、乾燥温度、および使用装置の種類により変動するが、一般には約2~6時間もしくはこれ以上である。乾燥をさらに長時間、例えば一晩行う場合には、乾燥温度を約70℃~約85℃とするのが好ましい。一般に、任意の慣用乾燥手段を利用して、ポリウレタンおよびオキシメチレン系ポリマーの合計重量に基づいて約0.1重量%以下、好ましくは約0.05重量%以下、特に好ましくは約0.01重量%以下まで含水量を減少させることができる。当業者には周知のように、水は高温でポリウレタンを処理する際に、ポリウレタンと反応することになる。

均質ブレンド操作により得たオキシメチレン成形材料は、次いで機械的細分化処理、たとえば細断、ペレット化もしくは粉碎により、粒状、ペレット、チップ、フレークもしくは粉末にし、熱可塑性状態で、例えば、射出成形もしくは押出成形により処理して、バー、ロッド、プレート、シート、フィルム、リボン、チューブ等の成形品にす

る。

細分化したオキシメチレン成形材料を成形前に乾燥（前述のように）するのが好ましい。

本発明のオキシメチレン成形材料から得た成形物は、ASTM D256 の方法により試験した場合、ノッチ付アイゾット衝撃試験による測定で高い衝撃強度すなわち耐衝撃性を示す。オキシメチレンコポリマー、特にメルトインデックスが約2.5g/10分のオキシメチレンコポリマーを成形材料に使用した場合、得られた成形物は、 -20°F (-28.9°C) 以下の低温に至るまで高い衝撃強度の値を保持しており、この成形物はガードナー型の衝撃試験において -40°F (-40°C) 程度の低温まで若干の延性すら示す。

かかるオキシメチレン成形材料は、低温耐衝撃性がこのように高いために、自動車用車体部品、工具ケーシング等の戸外での使用もしくは保管が行われるような成形品の製造に使用することができる。

以下、実施例により本発明の具体例を例示する。

/10 分 (ASTM D1238-82 に従って測定) であった。

このオキシメチレンコポリマーはさらに、安定剤パッケージとして、0.5 重量%のイルガノックス (Irganox) 259、0.1 重量%のシアノグアニジンおよび0.2 重量%のアクラワックス (Acrax) Cを含有していた。この重量%は、オキシメチレンコポリマーと安定剤パッケージとの合計重量に基づくものであった。

下記第1表(反応物質の量は当量数で示す)に示す反応物質を使用し、下記のバッチ式ワンショット法によって一連のポリウレタンエラストマーを製造した。

ポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG) を、減圧下で 100°C に1時間加熱して脱ガスした。脱ガスしたPTMGに1,4-ブタジオール (1,4-BD) をジオール系伸長剤として加え、得られた混合物を減圧下、 90°C で1時間以上脱ガスした。この脱ガス中、グリコールと1,4-BDとを攪拌した。なお 90°C の温度にある脱ガスしたヒドロキシル基混合物に、0.005 % (ジイソシアネートも含めた全反

ただし、実施例に記載した具体的内容は単に例示にすぎず、制限を目的とするものではないことは理解されよう。実施例を含む明細書において、部および%は、特に指定のない限り、組成物全重量に基づくものである。

実施例 1

本実施例で使用したオキシメチレン系ポリマーは、 $-\text{OCH}_2-$ 反復基約98重量%と、エチレンオキシドから誘導した式： $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ のコモノマー単位約2 重量%とを含有するトリオキサン-エチレンオキシドコポリマーであった。このオキシメチレンコポリマーは、本明細書に既に記載した方法、より具体的には前述の米国特許第3,027,352号に記載のように調製し、ポリマー連鎖の末端を既に加水分解により安定化したものである。このオキシメチレンコポリマーは、結晶化度約75%、数平均分子量約35,000、対数粘度数 (I.V.) 約1.3 (2重量%の α -ピネンを含有するp-クロロフェノール中の0.1 重量%溶液として 60°C で測定)、融点 165°C 、ならびにメルト・インデックス約2.5g

応物質の重量に基づく) のオクタン酸第一スズ触媒を加え、続いて4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート) (MDI) を加えた。オクタン酸第一スズは、商品名T-10としてM & T ケミカルズ (Chemicals) 社より市販の、オクタン酸第一スズの50重量%ジオクチルフタレート溶液として添加した。こうして得られた混合物を攪拌すると、約15秒で粘度の急激な増加が起こった。次いでこれをアルミニウムの浅皿に注いだ。このエラストマーの入った皿を 100°C で1時間保持し、次いで室温 (約 20°C) で24時間放置した。この後、このエラストマーを細断して小片とし、粗砕し、 90°C で3時間乾燥した。

0.25重量%のアドバックス (Advax) 280および0.25重量%のイルガノックス 1010 からなる安定剤-潤滑剤パッケージを脱ガス中のPTMGと混合した。この安定剤-潤滑剤パッケージの重量%は、ウレタン反応物質、すなわちPTMG+1,4-BD+MDI の合計重量に基づくものである。

第1表

ポリウレタン エラストマー	A	B	C	D	E	F	G	H
MDI	2.04	2.08	2.34	2.58	2.68	3.0	3.09	3.09
PTMG (MW 2000)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—
PTMG (MW 2900)	—	—	—	—	—	—	—	1.0
1,4-BD	1.0	1.0	1.25	1.5	1.5	2.0	2.0	2.0
NCO/OH比	1.02	1.04	1.04	1.03	1.07	1.00	1.03	1.03

* MW は数平均分子量を意味する。

比較のため、さらにいくつかのポリウレタンエラストマーを調製した。反応物質の種類および使用割合（当量数で表示）を次の第2表に示す。エラストマーJは、第1表に関して説明したのと同じバッチ式ワンショット法で調製したが、ただしポリオキシテトラメチレングリコールの代わりにポリブチレンアジベートジオールを使用した。エラストマーIは、別のポリブチレンアジベートジオールを使って調製した。さらに、2種のエラストマーKおよびLを数平均分子量がわずか1000の

第2表

ポリウレタン エラストマー	I	J	K	L	M*
MDI	3.06	3.09	2.25	2.35	2.05
PTMG(MW 1000)	—	—	1.0	1.0	—
PTMG(MW 2000)	—	—	—	—	1.0
ポリブチレン アジベート (MW 2000)	1.0	—	—	—	—
ポリブチレン アジベート (MW 2600)	—	1.0	—	—	—
1,4-BD	2.0	2.0	1.3	1.3	1.0
NCO/OH比	1.02	1.03	0.98	1.02	1.0175

* この組成物は、ブチルカルビトールを0.012 当量含有し、そのためブチルカルビトールを含有しない同様の組成物に比べて、得られるポリウレタンの分子量はさらに低下した。

次いで、各ポリウレタンエラストマー（第1表および第2表）の一部を上記オキシメチレンコポリマーと乾式混合し、得られた混合物を除湿式乾燥機（空気露点-28.9℃）により約70～93℃の範囲内の温度で約4～16時間乾燥した。乾燥時間が

PTMGを使って調製した。エラストマーI、K、LおよびMは、第1表に関して説明したのと本質的に同じ方法で調製したが、ただし、次の実施例2のようにワーナー—ブレイドラー（Werner-Pfleiderer）押出—混合機を使用した連続式ワンショット法に基いて反応を行い、実施例2のようにベレット化した。各エラストマーには、第1表に関して説明したのと同じ安定剤—潤滑剤パッケージをほぼ同じ重量%で含有させた。

長い場合には使用温度を低くした。いずれの場合も、ポリウレタンとオキシメチレンコポリマーとの合計重量に基づいて、72重量%のオキシメチレンコポリマーと28重量%のポリウレタンとを使用した。得られた各ポリウレタン—オキシメチレン混合物を、次いで直径1 インチ（2.54cm）の単軸押出機により、約190℃の温度で約20～30秒間溶解ブレンドしてから、ストランド状に押し出し、ベレット状に細断した。ポリウレタンエラストマーKは、オキシメチレンコポリマーとの混合および溶解ブレンドを行う前に、上記と同じ条件で単軸押出機により処理し、ストランド状に押し出し、ベレット化した。このエラストマーKの予備押し出しにより、その分子量はさらに減少した。

得られたポリウレタン—オキシメチレンコポリマーのベレットを再び乾燥して、水分量を約0.03重量%未満に低下させてから、175tのリードプレントイス（Reed Prentice）射出成形機で成形して、5 × 1/2 × 1/4 インチ（12.7cm × 1.27cm × 0.635cm）の試験棒と、ノッチ付アイゾット試験用のASTM

D-638に規定のT字棒とを作った。ノッチ付アイゾット試験用にこのT字棒から1/2 × 1/8 インチ (1.27cm × 0.32cm) のサンプルを切り取った。次の第3表に本実施例のブレンド組成およびノッチ付アイゾット衝撃試験の結果を示す。

なお、実施例1～7に示したすべてのノッチ付アイゾット衝撃試験の結果は、ASTM D-256の方法に従って得たものである。

第 3 表

第1表および第2表の ポリウレタン記号	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
オキシメチレン コポリマー (重量%)	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72
ポリウレタン (重量%)	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
PTMG (1000)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0	—
*BA (2000)	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—
PTMG (2000)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	—	1.0
*BA (2600)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—
PTMG (2900)	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—
1.4-BD	1.0	1.0	1.25	1.5	1.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.3	1.3	1.0
NCO/OH比	1.02	1.04	1.04	1.03	1.07	1.00	1.03	1.03	1.02	1.03	0.98	1.02	1.0175
室温 (73° F = 22.8°C) ノッチ付アイゾット 1/8 インチ (0.32cm) **	12.4	18.3	17.7	19.0	19.0	12.6	17.4	18.3	19.5	17.0	4.9	18.7	7.5
室温 (73° F = 22.8°C) ノッチ付アイゾット 1/4 インチ (0.635cm) **	6.6	8.5	13.5	13.0	15.0	6.8	6.8	13.0	7.7	15.0	3.0	5.8	6.0
-20° F (-28.9°C) ノッチ付アイゾット 1/8 インチ (0.32cm) **	3.2	3.4	3.6	3.4	4.3	2.9	3.6	3.1	1.2	1.4	—	1.8	3.0
Tf (°C), ±5°C ****	-70	-70	-67	-65	-65	-62	-62	-70	-38	-42	-50	-48	-70

* ポリブチレンアジベート

** ノッチ付アイゾット試験結果の単位はすべてft·lb/in-ノッチ

*** エラストマーHはさらに0.012当量のブチルカルビトールを含有

**** 推定Tf

なお、参考のために記載すれば、前述のオキシメチレンコポリマー自体（ポリウレタン系耐衝撃性改良剤を含有しないもの）は、室温（73 °F = 22.8℃）でのノッチ付アイゾット（1/8インチ=0.32cm）の値が約1.5 ~ 2.0、-20 °F（-28.9℃）および-40 °F（-40.0℃）でのノッチ付アイゾット（1/8インチ=0.32cm）の値が各約1.2 である。

実施例 2

下記の反応物質および使用割合で、本質的に実施例 1 と同じ方法により、ポリウレタンエラストマーを調製した。ただし、反応はワーナー—ブレインダラー押出—混合機を使用した連続式ワンショット法により行った。この押出—混合機には、安定剤—潤滑剤パッケージを反応物質と共に添加した。生成ポリウレタンはストランドの形状で押出し、細断してペレットにした。このペレットの一部を射出成形して試験シート（5×5 ×0.060 インチ=12.7cm×12.7cm×0.152cm）を形成し、これを物理試験に付した。こうして測定した物理的性質を次に示す。

T_g (℃)

約 -65

実施例 3

下記（第 4 表）に示す反応物質および使用割合（当量数）で、実施例 2 と本質的に同じ連続式ワンショット法および装置により、3 種類のポリウレタンエラストマーを調製した。得られたポリウレタンは、次いでストランドの形状に押出し、細断してペレット化した。次いで、各ポリウレタンのペレットの一部を、実施例 1 に記載のオキシメチレンコポリマーの一部と熔融ブレンドした（同じ 72/28 の重量比のブレンドを使用）。混合、熔融ブレンドおよび乾燥操作は実施例 1 に記載のように行った。得られた乾燥ポリウレタン—オキシメチレンコポリマーブレンドを、次いで実施例 1 に記載のように射出成形して、厚さ 1/4 インチ（0.635cm）および 1/8 インチ（0.318cm）の試験片を製作し、これを使ってノッチ付アイゾット衝撃試験を行った。この衝撃試験の結果を第 5 表に示す。

エラストマー組成

MDI	2.63 (当量)
PTMG (MW 2000)	1.0 (当量)
1,4 —BD	1.5 (当量)
アドパワックス 280	0.25 重量%*
イルガノックス 1010	0.25 重量%*
オクタン酸第一スズ	0.025 重量%*
NCO/OR 比	1.05

* 重量%は全反応物質に基づく値。

物質的性質

ショア A 硬度	75 ± 5
比重	1.09
引張弾性率: psi	
100 %	700
300 %	1300
引張強さ: psi	4500
引張永久伸び: %	25
破断点伸び: %	550
メルトインデックス	1.0g/10分
(190 °C、予熱 5分、8700g)	

第 4 表

ポリウレタンエラストマー記号	N	O	P
M D I (当量)	2.58	2.63	2.68
PTMG (MW 2000) (当量)	1.0	1.0	1.0
1,4 —BD (当量)	1.5	1.5	1.5
アドパワックス 280 (重量%)*	0.25	0.25	0.25
イルガノックス 1010 (重量%)*	0.25	0.25	0.25
オクタン酸第一スズ (重量%)*	0.025	0.025	0.025
NCO/OR 比	1.03	1.05	1.07

* MDI、PTMG および 1,4-BD の合計重量に基づく重量%

第 5 表

ポリウレタンエラストマー記号	N	O	P
オキシメチレンコポリマー (重量%)	72	72	72
ポリウレタン (重量%)	28	28	28
NCO/OR 比	1.03	1.05	1.07
室温 (73 °F) でのノッチ付アイゾット値 (1/8 インチ)*	17.0	16.0	16.0
室温 (73 °F) でのノッチ付アイゾット値 (1/4 インチ)*	13.5	12.5	13.5
-20 °F でのノッチ付アイゾット値 (1/8 インチ)*	2.9	3.5	2.8

・ノッチ付アイゾット値の単位は、すべて $\text{ft} \cdot \text{lb} / \text{in} \cdot \text{ノッチ}$

実施例 4

さらに比較のため、モーベイ・ケミカル(Mobay Chemical)より商品名テキシン(Texin) 591A として市販のエステル系ポリウレタンエラストマーを、実施例 1 と同じブレンド方法により、実施例 1 に記載のオキシメチレンコポリマーとブレンドした。30重量%のテキシン 591A と70重量%のオキシメチレンコポリマーとのブレンドを使用した。得られたペレットを実施例 1 と同様に成形して、厚さ $1/4$ インチ(0.635cm) および $1/8$ インチ(0.318cm) の試験片を作り、試験を行った。室温($73^{\circ}\text{F} = 22.8^{\circ}\text{C}$)でのノッチ付アイゾット値は、厚さ $1/4$ インチおよび $1/8$ インチのいずれの試料の場合も、 $4.0 \text{ ft} \cdot \text{lb} / \text{in} \cdot \text{ノッチ}$ であった。

実施例 5

実施例 2 に記載のように調製したポリウレタンの一部を、実施例 1 に記載のオキシメチレンコポリマーの一部と熔融ブレンドした。このブレンド

の調製に使用したオキシメチレンコポリマーおよびポリウレタンの重量%を下記の第 6 表に示す。混合、熔融ブレンドおよび乾燥操作は、実施例 1 の記載のように行った。得られた乾燥ポリウレタン—オキシメチレンコポリマーのブレンドを、次いで実施例 1 の記載のように入出成形して、厚さ $1/4$ インチ(0.635cm) および $1/8$ インチ(0.318cm) の試験片を作り、曲げ弾性率の測定およびノッチ付アイゾット衝撃試験を行った。衝撃試験の結果および曲げ弾性率を第 6 表に示す。曲げ弾性率の測定は、ASTM 試験法 D790 に従い、厚さ $1/4$ インチの試験片を使って行った。

第 6 表

ブレンド	Q	R	S	T	デルリン (Delrin) 100-ST*
オキシメチレン コポリマー (重量%)	80	75	70	65	
ポリウレタン (重量%)	20	25	30	35	
室温 (73°F) での ノッチ付アイゾット値 ($1/8$ インチ)	7	11	17.5	17	16
室温 (73°F) での ノッチ付アイゾット ($1/4$ インチ)	4.5	7.5	13.5	14	7.5
-20°F での ノッチ付アイゾット値 ($1/8$ インチ)	2.0	2.2	3.5	4.5	2.3
曲げ弾性率 ($\times 10^3$) $1/4$ インチ	200	190	165	150	165

* デルリン 100-ST はデュポン(Dupont)社から市販のポリウレタン系耐衝撃性改良剤含有オキシメチレンホモポリマーブレンドである。デルリンブレンドは、約30~35重量%のポリウレタンを含有している。

実施例 6

実施例 1 に記載のオキシメチレンコポリマーの一部を、次の第 7 表に示す重量割合で、実施例 2 に記載のポリウレタンとブレンドした。このオキシメチレン—ポリウレタン混合物を 80°C の真空オー

ブンで一晩乾燥し、 $3/4$ インチ(1.91cm)のブラベンダー(Brabender) 単軸押出機で押出し、ペレット化し、得られたペレット状ブレンドを上記と同じ条件の真空オーブンで再び乾燥し、次いで $2 \frac{1}{2}$ オンス(70.9g) のアーブルグ(Arburg) 射出成形機で成形して $5 \times 1/2 \times 1/8$ インチ(12.7cm \times 1.27cm \times 0.318cm) の試験片および ASTM D-638 T- 試験片を作製、ノッチ付アイゾットおよび引張弾性率の試験を行った。引張弾性率試験はインストロン試験機で行った。

第 7 表

ブレンド	1	2	3	4	5
オキシメチレン コポリマー (重量%)	90	80	70	60	50
ポリウレタン (重量%)	10	20	30	40	50
室温 (73°F) での ノッチ付アイゾット値 ($1/8$ インチ)	2.4	4.5	NB*	NB	NB
-20°F でのノッチ付ア イゾット ($1/8$ インチ)	1.4	1.6	2.4	7.4	NB
-40°F でのノッチ付ア イゾット ($1/8$ インチ)	1.6	1.3	1.6	2.4	7.8
引張弾性率 ($\times 10^3 \text{ psi}$)	271	205	171	128	102

•Nb は破断なし、すなわち約16ft・lb/in-ノッチ以上を意味する。

実施例 7

実施例 1 に記載したオキシメチレンコポリマーの一部を、実施例 2 に記載のポリウレタンおよび異なるガラス転移温度(T_g)を有する 2 種の比較用ポリウレタンと各々ブレンドした(各々ブレンド 3、1 および 2)。コポリマーおよびポリウレタンは乾燥して水分量を減少させた。次に、コポリマーとポリウレタンとの混合物を熔融ブレンドし、ペレット化および乾燥処理した後、得られたペレットブレンドを成形して、厚さ 1/8 インチ(0.318 cm)の試験片を作り、ノッチ付アイゾット試験を行った。ノッチ付アイゾット試験の結果を第 8 表に示す。

第 8 表

ブレンド	1	2	3
オキシメチレン コポリマー (重量%)	80	80	80
ポリウレタン (重量%)	20	20	20
T_g^* (°C)	-48.2	-36.8	-64
室温 (73 °F) での ノッチ付アイゾット値 (1/8 インチ)	1.9	3.3	4.5
-20 °F での ノッチ付アイゾット (1/8 インチ)	—	—	1.6

* デュポン社製 DSC 1090 型熱分析装置により
昇温速度 20 °C / 分で測定。

以上に本発明を各種の好適態様に関連して説明したが、本発明の範囲内において各種の変更が可能なることは、当業者には明らかであろう。

出願人 セラニーズ・コーポレーション

代理人 弁理士 広 瀬 章 一

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.